ÜBER DIE GRENZE DER REAKTIONSFÄHIGKEIT DER CHLORMONOJODBENZOLE IN BEZUG AUF DIE BILDUNG VON VERBINDUNGEN MIT MEHRWERTIGEM JOD.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

ACAD. LUDOV. BAT. BIBL.

VON

KARL WILCKE

AUS

ROTTLEBERODE AM HARZ.

Freiburg i. B.
Hammerschlag & Kahle, G. m. b. H.
1910.

Dekan:

Geheimrat Prof. Dr. Lüroth

Referent:

Prof. Dr. Gattermann

Meinen Eltern

in treuer Liebe gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0052

Einleitung.

Das im Jahre 1885 von Willgerodt entdeckte Phenyljodidchlorid[1]) beansprucht insofern besonderes Interesse, als es die erste organische Verbindung darstellt, worin das Jodatom dreiwertig auftritt.

Spätere Untersuchungen haben die Möglichkeit dargetan, daß nicht nur aromatische, sondern auch aliphatische Jodverbindungen[2]) Jodidchloride zu bilden vermögen, und daß man sie direkt oder indirekt auf Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen verarbeiten kann.

Über die Grenze der Additionsfähigkeit der Jodatome in den organischen Verbindungen, die veranlaßt werden kann durch Art, Zahl und Lagerung elektronegativer Atome oder Radikale, die in die Verbindung eintreten, liegen bis jetzt nur wenig Angaben vor.

Aus diesem Grunde fiel mir auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Willgerodt die Aufgabe zu, die Grenze der Reaktionsfähigkeit bei den Chlormonojodbenzolen zu erforschen.

[1]) J. pr. (2) 33, 155.

[2]) Thiele, A. 369, 119 ff.

Theoretischer Teil.

Die Verbindungen der drei Monochlorjodbenzole mit mehrwertigem Jod sind bekannt.[1]) Von den Dichlorjodbenzolen ist das p-Dichlorjodbenzol von Landenberger[2]) und das as-m-Dichlorjodbenzol von Böllert[3]) untersucht worden. Beide Substanzen liefern sowohl Jodidchlorid-, Jodoso-, Jodo- als auch Jodiniumverbindungen.

Meine Arbeiten beginnen deshalb mit der Untersuchung von Trichlorjodbenzolen.

Das s-Trichlorjodbenzol liefert nur die Typen, worin das Jod dreiwertig auftritt. Die Jodoverbindung konnte aber auf keine Weise gewonnen werden.

Da sich im vorliegenden Falle das Jodatom inmitten zweier Chloratome befindet, so ist man geneigt anzunehmen, daß die Raumverhältnisse die Ursache sind, die die Jodosogruppe an der Aufnahme des zweiten Sauerstoffatomes hindern. Und in der Tat ist man wohl berechtigt, unter den gegebenen Bedingungen an eine sterische Hinderung zu denken, wenn man die Analogie mit den bis jetzt hergestellten beiden Dibromverbindungen in Betracht zieht. Während Theile aus dem p-Dibromjodbenzol die Jodoverbindung[4]) sogar auf drei Arten erhielt, gelang es Frischmuth unter keiner Bedingung, eine solche aus dem v-m-Dibrom-

[1]) B. 26, 1532; B. 26, 1947.
[2]) Freib. phil. Diss. 1901.
[3]) Freib. phil. Diss. 1902.
[4]) Freib. phil. Diss. 1901.

jodbenzol[1]), worin das Jodatom von zwei Bromatomen eingeschlossen ist, zu erhalten.

Hier konnte der elektronegative Zustand der Molekel an sich tatsächlich nicht der Hinderungsgrund sein.

Um jedoch jene Annahme noch durch mehr Tatsachenmaterial zu stützen, wurde das as-Trichlorjodbenzol in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Es zeigte sich, daß die Jodoverbindung in diesem Falle sehr leicht herstellbar war.

Somit darf wohl das Vorhandensein einer sterischen Hinderung mit einiger Wahrscheinlichkeit behauptet werden.

Eigentümlich ist die große Beständigkeit des s-Trichlorphenyljodidchlorides; denn selbst wenn es erst nach mehreren Tagen analysiert wurde, ergab es doch leidlich gute Werte für das aktive Chlor.

Wesentlich anders verhalten sich das as-Tetrachlorjodbenzol und das Pentachlorjodbenzol. Hieraus lassen sich nach den üblichen Methoden keine Jodidchloride mehr erhalten. An ihrer Stelle erhält man jodfreie, stark, aber nicht unangenehm riechende, dünnflüssige Öle, deren chemische Konstitutionen noch nicht näher erforscht worden sind, weil nach dem Thema der Arbeit andere Fragen in den Vordergrund treten mußten.

In den meisten Fällen bleibt bei der Chlorierung etwas unverändertes as-Tetrachlorjodbenzol resp. Pentachlorjodbenzol zurück, was durch Schmelzpunktbestimmungen nachgewiesen wurde. Auch wirkte Jodkalium nicht auf die Produkte ein.

Da bei dem s-Trichlorjodbenzol keine sterische Hinderung in Bezug auf die Chloratome vorhanden ist, so kommt auch bei den erwähnten Tetra- und Pentachlorjodverbindungen keine in Betracht. Der

[1]) Freib. phil. Diss. 1902.

Eintritt des vierten Chloratomes in den Kern hat daher die elektronegativen Eigenschaften der Molekel bereits so gesteigert, daß dadurch die Entstehung des Jodidchlorides verhindert wird.

Freilich kann es sich nicht bilden, wenn das Jod ausgeschieden wird.

Aber die Gegenwart der noch unveränderten Polychlorjodbenzole beweist, daß keine Jodidchloride entstehen, da sie sonst mit Jodkalium hätten nachweisbar sein müssen.

In dieser Hinsicht scheinen das Tetra- und das Pentachlorjodbenzol mit dem Hexajodbenzol von E. Rupp[1]) übereinzustimmen, was ja nicht überraschen würde. Doch muß man diese Ansicht cum grano salis auffassen, da ja Rupp für seine Verbindung kaum ein Lösungsmittel — geschweige denn ein für die Chlorierung geeignetes — ausfindig machen konnte.

Aus den Resultaten meiner Versuche darf ich wohl den Satz aufstellen:

Die Chlormonojodbenzole vermögen keine Verbindungen mit mehrwertigem Jod mehr zu bilden, sobald in den Kern mehr als drei Chloratome eintreten. Sie werden in dieser Reaktionsfähigkeit beschränkt, wenn sich zwei Chloratome (resp. Halogenatome) in Orthostellung zum Jod befinden.

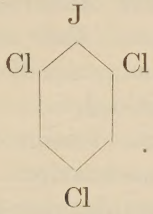
[1]) Heidelb. phil. Diss. 1897.

Experimenteller Teil.

Die in nachfolgender Arbeit verwendeten Jodbenzole wurden in allen Fällen aus den entsprechenden Anilinen gewonnen.

A. Derivate des s-Trichlorjodbenzols.

Herstellung des s-Trichlorjodbenzols,



Das zu Grunde liegende Trichloranilin wurde zum Teil nach den Angaben von Beilstein und Kurbatow[1]) zum Teil nach den von V. Meyer und J. J. Sudborough[2]) hergestellt.

Nach Beilstein und Kurbatow werden 20 g Acetanilid in 80 g Essigsäure von 90 % gelöst und in diese Lösung Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Jedesmal — auch wenn sich bereits Dichloracetanilid ausgeschieden hatte — wurde mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser einige Stunden am Rückflußkühler mit

[1]) A. 196, 231.
[2]) B. 27, 3151.

Natronlauge[1]) verseift und das entstandene Dichloranilin mit Wasserdampf übergetrieben. Hierauf wurde das Dichloranilin abermals unter den vorigen Bedingungen in Essigsäure gelöst und mit Chlor bis zu einer Gewichtszunahme von 0,44 Teilen auf 1 Teil Dichloranilin behandelt. Nach dem Fällen mit Wasser und Behandeln des Niederschlages mit Salzsäure (spez. Gew. 1,12) wurde der Niederschlag einige Stunden am Rückflußkühler mit Natronlauge verseift[2]) und mit Dampf destilliert.

Um das s-Trichloranilin nach V. Meyer und J. J. Sudborough zu erhalten, löst man 50 g Anilin in 500 g Chloroform und leitet sehr lange Chlor in die Lösung ein. Aus dem dabei entstehenden Niederschlage von Chloranilinen werden dann auf dem Filter Reste von salzsauerm Mono- und Dichloranilin mit Wasser ausgewaschen. Das salzsaure Trichloranilin spaltet bei Behandlung mit Wasser die Salzsäure ab und wird dadurch unlöslich.

Das Trichloranilin reinigt man am besten durch Destillation mit Wasserdampf.

Als Maximum wurden aus 50 g Anilin 39 g Trichloranilin erhalten.

Die Diazotierung und Einführung von Jod nach Jackson und Gazzolo[3]) hat schlechte Resultate ergeben, weil die entstehende Jodwasserstoffsäure durch die ziemlich konzentrierte Schwefelsäure leicht oxydiert

[1]) Beim Übergießen mit Natronlauge beobachtete man — oft schon in der Kälte — Funken und Abscheidung von Kohle. Bisher wurde leider noch nicht mehr ermittelt, als daß das Entstehen der reaktiven Verbindung von der Chlorationsdauer und von der Konzentration der Lösung nicht aber von Lichtstrahlung abhängt.

[2]) Auch hier konnte man Funken beobachten, wenngleich die Erscheinung natürlich lange nicht so heftig auftrat.

[3]) Am. 22, 52.

wird. Deshalb wurde als Lösungsmittel Eisessig angewandt:

10 g s-Trichloranilin wurden in 200 g Eisessig gelöst und mehr als die berechnete Menge konzentrierter Salzsäure [1]) hinzugefügt (10 ccm von 36 %). — Weniger Eisessig zu nehmen, empfiehlt sich nicht, da das Produkt sonst leicht verharzt. — Nach guter Kühlung mit Eis und Einwerfen einiger Eisstücke in die Lösung wurde mit einer Lösung von Natriumnitrit in ziemlich schnellem Zuge (etwa 5 Minuten) diazotiert. — Die Ausbeuten sind beim schnellen Diazotieren entschieden besser als beim langsamen Arbeiten. — Nach Zusatz von 4 g Natriumnitrit war die Reaktion beendigt. Das Ende ist scharf erkennbar, da die Farbe der Lösung von grüngelb in rot umschlägt. Sobald dieser Umschlag eingetreten war, wurde die Lösung nach einigem Schütteln allmählich mit einer Jodkaliumlösung (etwa 10 g Jodkalium in 100 g Wasser) versetzt. Schließlich wurde das Reaktionsgemisch im Dampfbade erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte. Der Niederschlag wurde zuerst mit Wasser, dann mit Natronlauge und schließlich wieder mit Wasser gewaschen. Nach einmaliger Destillation mit überhitztem Dampf und Umkristallisieren aus Eisessig erhielt man ein sehr reines, aus schönen Nadeln bestehendes Trichlorjodbenzol. Beim Destillieren mit Dampf darf der Kolben nicht mit der Flamme erhitzt werden, weil sich sonst Jod ausscheidet.

Aus 10 g s-Trichloranilin wurden so 9,7 g reines s-Trichlorjodbenzol gewonnen. Man erhält also eine Ausbeute von etwa 62 %.

Der Schmelzpunkt, der von Hantzsch zu 54 ° [2])

[1]) Ohne Salzsäure wurden nur 2,7 g unreines s-Trichlorjodbenzol erhalten.

[2]) B. 30, 2354. Allerdings sind meine sämtlichen Temperaturangaben unkorrigiert. Sie beziehen sich auf die Skala von Celsius.

angegeben wurde, stimmte mit dem des so erhaltenen Produktes überein. Jackson und Gazzolo geben ihn zu 55 ° an.

Zur Kontrolle wurde der Halogengehalt nach Carius in der Weise bestimmt, daß das gesamte Halogensilber im Goochtiegel gesammelt und bei 110 ° getrocknet wurde. Nach der Wägung wurde das Chlorsilber mit verdünntem Ammoniak gelöst und das im Tiegel zurückbleibende Jodsilber gewogen.

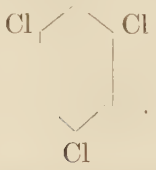
Analyse: [1])

0,1013 g Sbst.: 0,1415 g AgCl und
: 0,7741 g AgJ.

$C_6H_2Cl_3J$ (Mol.-Gew. 307,34).

Berechnet:	Gefunden:
Cl 34,60 %.	Cl 34,54 %.
J 41,30 %.	J 41,29 %.

1. Das s-Trichlorphenyljodidchlorid,
Cl-J-Cl



Zur Herstellung dieser Verbindung ist keine Eiskühlung erforderlich. Sie wird gut erhalten, wenn man s-Trichlorjodbenzol mit sehr wenig Chloroform, worin es sehr leicht löslich ist, behandelt und längere Zeit Chlor einleitet:

$$C_6H_2Cl_3J + Cl_2 = C_6H_2Cl_3JCl_2.$$

Es fällt in großen, kompakten, schwefelgelben,

[1]) Bei sämtlichen Berechnungen wurde die internationale Atomgewichtstabelle vom Jahre 1908 zu Grunde gelegt (O = 16).

blätterartigen Kristallen aus. Der Zersetzungspunkt liegt bei etwa 100°.

Da auch das s-Trichlorphenyljodidchlorid in Chloroform leicht löslich ist, so wäscht man den Niederschlag am besten mit Ligroin aus.

Aus 5 g s-Trichlorjodbenzol kann man selbst bei sehr sorgfältigem Arbeiten doch nur 4,7 g s-Trichlorphenyljodidchlorid (etwa 62% der theoretischen Ausbeute) erhalten.

Es lag der Gedanke nahe, die Chlorierung in Ligroinlösung vorzunehmen. Auf diese Weise konnte — auch bei guter Eiskühlung und selbst wenn Chlor bis zum Verdunsten des Lösungsmittels eingeleitet wurde — kein s-Trichlorphenyljodidchlorid erhalten werden. Der Rückstand erwies sich stets als unverändertes s-Trichlorjodbenzol, wie die Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte. Dagegen ist die Verbindung aus Trichlorjodbenzol auch bei Anwendung von Eisessig und Pyridin als Lösungsmittel erhältlich. Doch lassen dabei die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig. Aus Mischungen von Ligroin und Chloroform scheidet sich zwar das s-Trichlorphenyljodidchlorid aus, aber bei weitem nicht in der Menge, wie wenn man Chloroform allein als Lösungsmittel anwendet.

Die Titration mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung hat Werte ergeben, die um etwa 0,8% zu tief liegen. Deshalb wurde der Halogengehalt nach Carius ermittelt.

Analyse:

0,2110 g Sbst.: 0,4023 g AgCl und
: 0,1310 g AgJ.

$C_6H_2Cl_3JCl_2$ (Mol.-Gew. 378,24).

Berechnet:	Gefunden:
Cl 46,86%.	Cl 47,15%.
J 33,57%.	J 33,55%.

2. Das s-Jodosotrichchlorbenzol,

Behandelt man das s-Trichlorphenyljodidchlorid mit verdünnter Natronlauge, so erhält man nur wenig Jodosotrichlorbenzol. 3 g lieferten nur die zu einer Analyse erforderliche Menge. Besser sind die Ausbeuten bei Anwendung von Kalilauge. Doch sind auch dann die Resultate noch nicht zufriedenstellend. An Stelle von Lauge wurde deshalb eine Lösung von Natriumbikarbonat verwandt, die sehr gute Ausbeuten geliefert hat.

In eine Lösung von Natriumkarbonat wurde Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurde das s-Trichlorphenyljodidchlorid mit einem Teile der Lösung in einer Reibschale fein verrieben. Nach kurzer Zeit bildete sich ein dicker, voluminöser, amorpher Brei, der beim Zerdrücken mit dem Pistill auch keine Spur mehr unzersetzten Jodidchlorides zeigte. Das so entstandene Umsetzungsprodukt wurde trotzdem erst nach einem Tage abfiltriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. — Aus dem Filtrate läßt sich mit Jodkalium oder schwefliger Säure etwas Jodiniumjodid ausfällen. — Hierauf wurde es auf einem Tonteller abgepreßt und schließlich im Exsikkator getrocknet. Das trockene Jodosotrichlorbenzol wurde mit Chloroform gewaschen, bis beim Verdunsten eines ablaufenden Tropfens auch mit der Lupe keine Nädelchen von s-Trichlorjodbenzol mehr sichtbar waren. Langes Auswaschen ist durchaus erforderlich.

Wurde die erhaltene Jodosoverbindung mit absolutem Äther gereinigt, so konnten nie stimmende Analysenwerte erhalten werden. Läßt man das s-Jodosotrichlorbenzol einige Tage mit absolutem Äther stehen, so wird es reduziert, und das entstandene Jodid löst sich dann vollkommen auf und bleibt beim Verdunsten des Äthers zurück.

s-Jodosotrichlorbenzol ist in Chloroform fast unlöslich. Es ist eine weiße, gelbstichige, amorphe Substanz, die den typischen Jodosogeruch zeigt. Der Zersetzungspunkt liegt bei 106°. Bei 91° beginnt die Substanz weich zu werden.

Analyse:

0,1157 g Sbst. : 7,31 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

$C_6H_2Cl_3JO$ (Mol.-Gew. 323,34).

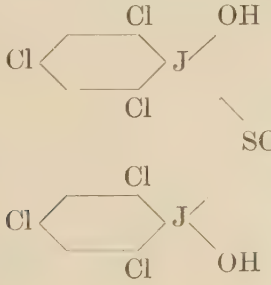
Berechnet:	Gefunden:
O 4,95%.	O 5,05%.

Salze des s-Jodosotrichlorbenzols.

a) Das neutrale Chlorid

bildet die Grundlage zu den weitern Derivaten und ist deshalb bereits in seinen hervorstechendsten Eigenschaften beschrieben.

b) Das basische Sulfat,



Wenn man Jodosotrichlorbenzol mit verdünnter 10%iger Schwefelsäure übergießt, so entsteht innerhalb weniger Minuten das basische Sulfat als weißes, kristallinisches Pulver nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_2Cl_3JO \\ C_6H_2Cl_3JO \end{matrix} + H_2SO_4 = \begin{matrix} C_6H_2Cl_3J\langle OH \\ C_6H_2Cl_3J\langle OH \end{matrix} SO_4 .$$

Man sammelt die Masse auf einem Filter, wäscht sie mit Schwefelsäure nach, preßt sie ab und trocknet sie, ohne sie vorher mit Wasser zu behandeln, auf einem Tonteller. Zur weitern Reinigung wäscht man das Salz am besten einige Male mit Chloroform aus.

Das neutrale Sulfat konnte selbst dann nicht erhalten werden, wenn stärkere Schwefelsäure im Überschuß angewandt wurde. Der Zersetzungspunkt des basischen Sulfates liegt bei 168°. Beim Erhitzen wird es gelb. Nach dem Schmelzen stellt es eine rote Flüssigkeit dar. Mit Wasser färbt sich das basische Sulfat gelb unter Rückbildung der Jodosoverbindung. Für diese Umsetzung spricht sowohl die Analyse, die mit der entstehenden Substanz ausgeführt wurde, als auch ihr Zersetzungspunkt. Schwefel konnte in ihr durchaus nicht nachgewiesen werden. Übergießt man die so erhaltene gelbe Jodosoverbindung mit Kalilauge, so färbt sie sich wieder weiß. Worauf dieser Farbenumschlag beruht, konnte nicht ermittelt werden. Beim Behandeln mit Schwefelsäure bildet sich natürlich das Sulfat zurück.

Mit Wasser läßt sich aus dem basischen Sulfate die Schwefelsäure quantitativ abspalten. Diese Eigenschaft des Salzes konnte zur Titration der Schwefelsäure mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge verwendet werden.

Eine andere Titration gründet sich auf die Tatsache, daß das Jodosotrichlorbenzol und seine Salze aus Jodkaliumlösung Jod in Freiheit zu setzen vermögen. Es wurde bei diesem Salze wie bei den andern in essigsaurer Lösung titriert. In diesem Falle wurde das Salz mit wässriger Jodkaliumlösung übergossen, mit Eisessig stark angesäuert und mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung titriert und das ausgeschiedene Jod auf aktiven Sauerstoff berechnet.

Analysen:

1. Bestimmung von SO_4 durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge:

0,1110 g Sbst. : 2,97 ccm $\frac{n}{10}$ KOH.

$(C_6H_2Cl_3J)_2(OH)_2SO_4$ (Mol.-Gew. 744,76).

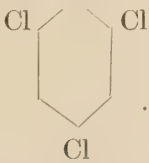
Berechnet:	Gefunden:
SO_4 12,90 %.	SO_4 12,85 %.

2. Bestimmung des aktiven Sauerstoffs mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung:

0,0936 g Sbst. : 5,06 $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Berechnet:	Gefunden:
Akt. O 4,30 %.	Akt. O 4,33 %.

c) Das basische Nitrat,
HO-J-NO_3



Wie das basische Sulfat, so erhält man auch das gelbe basische Nitrat in kurzer Zeit, wenn man das

s-Jodosotrichlorbenzol mit verdünnter Salpetersäure (ca. 10%) in der Kälte behandelt. Es bildet sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_2Cl_3JO + HNO_3 = C_6H_2Cl_3J\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix}.$$

Nach dem Abfiltrieren wird das Nitrat mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Wasser gewaschen. Es wurde nämlich konstatiert, daß das basische Nitrat im Gegensatze zum basischen Sulfate gegen Wasser beständig ist. In verdünnter Salpetersäure ist die Verbindung etwas löslich. Nach einigem Stehen scheidet sich aus dem Filtrate ein gelber Niederschlag aus, dessen Analyse und Zersetzungspunkt auf das basische Nitrat hinwies.

Nach dem Trocknen im Exsikkator wurde es mit Chloroform gereinigt.

Es stellt eine hellgelbe, feinkristallinische Masse dar, die sich bei 143,4° unter lebhaftem Aufbrausen und Entwicklung roter Dämpfe zersetzt.

Auch bei dem Nitrate wurde — wie bei dem Sulfate — durch Änderung in der Stärke der Salpetersäure ohne darauffolgendes Waschen mit Wasser versucht, ein neutrales Salz zu erhalten.

Meine Bemühungen führten aber auch in diesem Falle nicht zu dem gewünschten Resultate.

Man kann den Gehalt an Salpetersäure in der Weise ermitteln, daß man das abgewogene basische Nitrat in einem Becherglase mit einem Überschuß von $\frac{n}{10}$ Kalilauge erwärmt. Man titriert dann die unverbrauchte Base mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure zurück. Die Differenz von Kalilauge gegen Salzsäure und die angewandte Substanzmenge geben die zur Berechnung erforderlichen Daten.

Das bei der Titration mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung frei werdende Jod wurde — wie bei den andern Salzen auch — auf Sauerstoff umgerechnet.

Analysen:

1. Bestimmung von NO_3 mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge:

0,2364 g Sbst. : 6,13 ccm $\frac{n}{10}$ KOH.

$C_6H_2Cl_3J(NO_3)OH$ (Mol.-Gew. 386,36).

Berechnet:	Gefunden:
NO_3 16,05 %.	NO_3 16,08 %.

2. Bestimmung des aktiven Sauerstoffs mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung:

0,1291 g Sbst. : 7,09 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Berechnet:	Gefunden:
Akt. O 4,14 %.	Akt. O 4,39 %.

3. Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas:

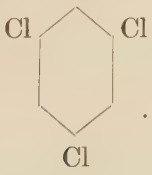
0,1417 g Sbst. : 4,80 ccm N.

Temperatur: 11 °. Barometerstand 740,8 mm Hg.

Berechnet:	Gefunden: [1])
N 3,63 %.	N 3,92 %.

d) Das neutrale Acetat,

$H_3CCOO\text{-}J\text{-}OOCCH_3$



[1]) Nach Gattermanns Tab. z. Berechn. d. volumetr. Stickstoffbestimmungen (1906).

Das neutrale Acetat entsteht, wenn man Jodosotrichlorbenzol in wenig Eisessig auf dem Dampfbade löst nach folgender Gleichung:

$C_6H_2Cl_3JO + 2CH_3COOH = C_6H_2Cl_3J(OOCCH_3)_2 + H_2O$.

Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in schönen, zum Teil rosettenartig angeordneten Prismen aus.

Man reinigt das Acetat, indem man es mit absolutem Äther oder Chloroform wäscht.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 166,8 °.

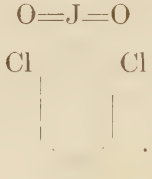
Analyse:

0,1029 g Sbst. : 4,78 ccm $Na_2S_2O_3$.

$C_6H_2Cl_3J(OOCCH_3)_2$ (Mol.-Gew. 425,39).

Berechnet:	Gefunden:
Akt. O 3,76 %.	Akt. O 3,72 %.

3. Versuche zur Herstellung des Jodotrichlorbenzols.



Wie bereits im theoretischen Teile erwähnt wurde, konnte diese Verbindung trotz zahlreicher Versuche nicht erhalten werden.

s-Jodosotrichlorbenzol wurde mit Chlorkalklösung und mit unterchlorigsauerm Natrium [1]) ohne Erfolg behandelt.

Leitet man über s-Jodosotrichlorbenzol Wasserdampf, so geht ein Teil als Trichlorjodbenzol über. Bei geeigneter Apparatur kann man in der Vorlage

[1]) B. 29, 1568.

viel Kohlensäure nachweisen. Der Rückstand im Destillationskolben enthält Jodsäure aber keine organische Substanz.

Auch die Behandlung des s-Trichlorphenyljodidchlorides [1]) mit einer Lösung von unterchlorigsauerm Natrium oder Chlorkalk führte nicht zum Ziele. Desgleichen versagte die Methode von Bamberger und Hill [2]) und Ortoleva. [3])

Es wurde ferner s-Trichlorphenyljodidchlorid der Einwirkung von Natrium- und Bariumsuperoxyd unter den verschiedensten Bedingungen ausgesetzt. Aber auch diese Versuche waren erfolglos. Sie führten stets nur zum s-Trichlorjodosobenzol, [4]) wie die Analysen zeigten.

Auch die Behandlung des s-Jodosotrichlorbenzols mit Ozon war ein vergebliches Bemühen.

Alle diese Versuche weisen darauf hin, daß es unmöglich ist, das s-Jodotrichlorbenzol herzustellen.

4. s-Trichlorphenylphenyljodiniumverbindungen.

Da die Jodoverbindung nicht erhalten werden konnte, so ließen sich nur unsymmetrische Verbindungen bilden.

---

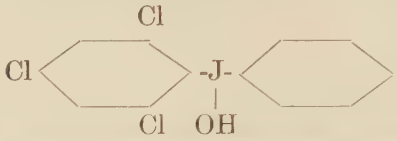
[1]) B. 29, 1568.

[2]) B. 33, 534.

[3]) C. 1900 I, 722.

[4]) Eigentümlich ist, daß in diesen Fällen die Jodosoverbindung entsteht. Beim Behandeln des gewöhnlichen Phenyljodidchlorides mit Natriumsuperoxyd wird stets, welche Konzentration man auch wählt, das Jodbenzol zurückgebildet. Ist aber ein Chloratom im Kerne vorhanden, dann entsteht die Jodosoverbindung, was am p-Chlorphenyljodidchlorid analytisch nachgewiesen wurde.

Das s-Trichlorphenylphenyljodiniumhydroxyd,

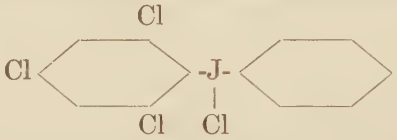


erhält man, wenn man die wässrige Lösung des Chlorides mit Silberoxyd behandelt.

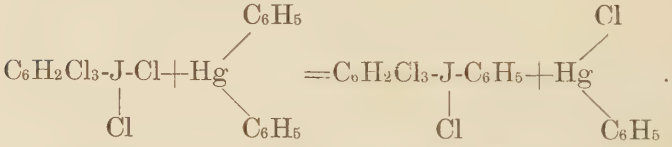
Filtriert man ab, so hat man das Jodiniumhydroxyd in Lösung. Die Base reagiert stark alkalisch.

Salze des s-Trichlorphenylphenyljodiniumhydroxydes.

a) Das s-Trichlorphenylphenyljodiniumchlorid,



s-Trichlorphenyljodidchlorid wurde zunächst mit der äquivalenten Menge Quecksilberdiphenyl und etwas Wasser verrieben und das Reaktionsprodukt nach einiger Zeit filtriert:



Der Rückstand wurde noch zweimal mit heißem Wasser ausgelaugt und die vereinigten Filtrate wurden auf dem Dampfbade eingedampft.

Aus 5 g s-Trichlorjodbenzol wurde so nicht einmal die zu einer Analyse erforderliche Menge des Jodiniumchlorides erhalten.

Besser waren die Ausbeuten beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft.

Der Schmelzpunkt liegt bei 118 °.

Da Trichlorphenyljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl in Chloroform leicht löslich sind, so lag der Gedanke nahe, beide Verbindungen in diesem Lösungsmittel auf einander einwirken zu lassen.

Diese Methode hat, wenn auch gerade keine glänzenden, so doch wesentlich bessere Resultate gezeitigt, und es wurde festgestellt, daß stark verdünnte Lösungen von Quecksilberdiphenyl und Trichlorphenyljodidchlorid in Chloroform bessere Ausbeuten als einigermaßen konzentrierte geben.

Am besten verfährt man so, daß man verdünnte Lösungen (etwa zwei- bis dreiprozentige) von s-Trichlorphenyljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl in Chloroform zusammengießt und stehen läßt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein schöner, blättriger Niederschlag von Phenylquecksilberchlorid vom Schmelzpunkte 250 ° aus. Man filtriert es ab, verdunstet das Filtrat und laugt den erhaltenen Rückstand, der noch Phenylquecksilberchlorid enthält, mit wenig heißem Wasser etwa dreimal aus. Das Filtrat läßt man an der Luft verdunsten. Der Rückstand wird aus etwas Wasser umkristallisiert.

Man erhält so ein zur Analyse brauchbares, gelbliches Pulver, dessen Schmelzpunkt zwischen 118 und 119 ° liegt. Er ist also identisch mit dem des auf die andre Weise hergestellten Produktes. Bei höherer Temperatur wird die Masse dunkler.

Da die Verbindung im Wasser löslich und das an das Jod gebundene Chlor mit Silbernitratlösung quantitativ ausfällbar ist, so wurde diese Eigenschaft zur analytischen Bestimmung benutzt.

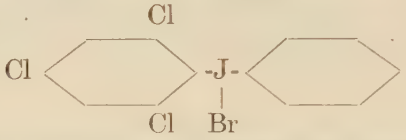
Analyse:

0,0551 g Sbst. : 0,0178 g AgCl.

$C_6H_2Cl_3J(Cl)C_6H_5$ (Mol.-Gew. 419,87).

Berechnet:	Gefunden:
Akt. Cl. 8,44%.	Akt. Cl. 7,99%.

b) Versuche zur Herstellung des s-Trichlorphenylphenyljodiniumbromides.



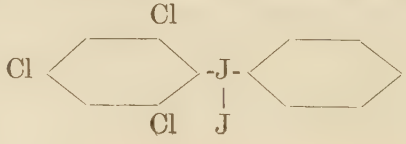
Das Ausgangsmaterial bildete das unsymmetrische Jodiniumchlorid.

Bevor das Chlorid der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, wurde Bromkalium hinzugefügt. Es schied sich auch aus konzentrierter Lösung und nach längerm Stehen nichts aus. Sowohl beim Eindampfen als auch beim Verdunsten hinterblieb — auch wenn das Bromkalium äquimolekular abgemessen wurde — eine schwarze, schmierige Masse, die sich wegen der geringen Mengen der weiteren Bearbeitung entzog.

Ferner wurde eine wässrige Lösung der Jodiniumbase mit Bromwasserstoffsäure bis zur neutralen Reaktion versetzt und auf dem Dampfbade eingeengt. Doch auch hier hinterblieb ein äußerst schmieriger, dunkler, geringer Rückstand, der nicht verarbeitet werden konnte.

Weitere ernstliche Versuche zur Herstellung dieser Verbindung wurden nicht unternommen.

c) Das s-Trichlorphenylphenyljodiniumjodid.



Man geht hier ebenfalls vom Chlorid aus. Die wässerige Lösung versetzt man mit einer Lösung von Jodkalium:

$$C_6H_2Cl_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{J}-C_6H_5 + KJ = C_6H_2Cl_3-\underset{\underset{J}{|}}{J}-C_6H_5 + KCl.$$

Es fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Nach Auswaschen und Trocknen im Exsikkator, worin sich die Substanz übrigens nach längerer Zeit rot färbt, wurde sie analysiert.

Schon bei 90 ° beginnt das Jodid zu schmelzen. Die Masse wird aber erst zwischen 140 und 150 ° klar. Über 200 ° wird sie dunkel und scheidet gegen 250 ° eine gelbe, feste Masse ab.

Da die Verbindung weder in Salpetersäure noch in Schwefelsäure löslich ist, so konnte das aktive Jod nicht mit Silbernitrat gefällt werden. Deshalb wurde der Halogengehalt nach Carius ermittelt.

Analyse:

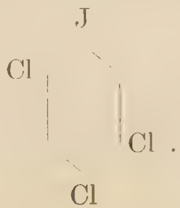
0,1030 g Sbst. : 0,8675 g AgCl und
: 0,9443 g AgJ.

$C_6H_2Cl_3J(J)C_6H_5$ (Mol.-Gew. 511,39).

Berechnet:	Gefunden:
Cl 20,80 %.	Cl 20,83 %.
J 49,67 %.	J 49,53 %.

B. Derivate des as-Trichlorjodbenzols.

Herstellung des as-Trichlorjodbenzols,



Das entsprechende as-Trichloranilin läßt sich nach der Methode von Beilstein und Kurbatow[1]) gut gewinnen.

Es wurden immer je 10 g m-Chloracetanilid, das aus käuflichem m-Chloranilin durch Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid erhalten worden war, in 40 g neunzigprozentiger Essigsäure gelöst und ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet.

Noch ehe die geforderte Gewichtszunahme von 8,38 g erreicht war, schied sich das as-Trichloracetanilid aus. Nach dieser Zeit wurde bei weiterer Chlorzufuhr kein Chlor mehr aufgenommen.

Wurde der Kristallbrei durch Erwärmung wieder in Lösung gebracht, so wurden bei der weitern Verarbeitung leicht harzige Massen erhalten.

Daß aber as-Trichloracetanilid entstanden war, wurde durch Schmelzpunktnahme bestätigt.

Nach den Literaturangaben sollte das Filtrat v-Trichloracetanilid enthalten.

Der Schmelzpunkt wurde aber stets zu niedrig gefunden. Es schien dies darauf zurückzuführen zu sein, daß es nicht gelungen war, die nötige Chlormenge einzuführen, so daß wahrscheinlich Chloracetanilide mit weniger Chlorgehalt vorhanden waren.

Da die salzsauern Mono- und Dichloraniline in Wasser löslich, die salzsauern Trichloraniline aber in Berührung damit die Salzsäure abspalten und dadurch unlöslich werden, so wurde das Gemenge der Chloracetanilide mit Salzsäure verseift, mit Wasser versetzt und vom Niederschlage abfiltriert.

Obwohl dieser Rückstand den Schmelzpunkt des v-Trichloranilins zeigte, war die Verarbeitung der geringen Mengen wegen unmöglich.

[1]) A. 196, 233.

Um das as-Trichloracetanilid zu verseifen, wurde es mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Produkt wurde ohne weitere Reinigung diazotiert und jodiert.

Beim Diazotieren verfährt man in derselben Weise wie beim s-Trichloranilin. Nur empfiehlt es sich, auf 1 Teil as-Trichloranilin nur 15 Teile Eisessig zu nehmen.

Die Ausbeuten an as-Trichlorjodbenzol waren durchaus befriedigend.

Um reines as-Trichlorjodbenzol für die Analyse zu gewinnen, wurde ein Teil dieser unreinen Verbindung in as-Jodosotrichlorbenzol verwandelt und dieses durch Behandeln mit Jodkalium und Eisessig zum Jodid reduziert, das bei 107° schmilzt.

Der Schmelzpunkt wurde also in Übereinstimmung mit Istrati, der übrigens auf wesentlich andere Weise zu dieser Verbindung gelangte, zu 107° [1]) gefunden.

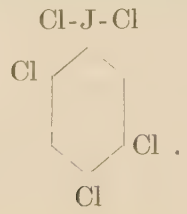
Analyse:

0,1102 g Sbst. : 0,1534 g AgCl und
: 0,8411 g AgJ.

$C_6H_2Cl_3J$ (Mol.-Gew. 307,34).

Berechnet:	Gefunden:
Cl 34,60%.	Cl 34,42%.
J 41,30%.	J 41,23%.

1. Das as-Trichlorphenyljodidchlorid,



[1]) Bul. 2, 8.

Das Verfahren zur Herstellung ist genau dasselbe wie das des s-Trichlorphenyljodidchlorides. Nur wurde in diesem Falle mit Eis gekühlt.

Man erhält diese asymmetrische Verbindung im Gegensatze zur symmetrischen in Form kleiner, schwefelgelber Nädelchen. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei 90°.

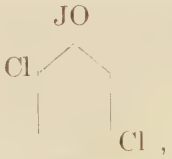
Analyse:

0,2000 g Sbst.: 10,48 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

$C_6H_2Cl_3JCl_2$ (Mol.-Gew. 378,24).

Berechnet:	Gefunden:
Akt. Cl 18,74%.	Akt. Cl. 18,58%.

2. Das as-Jodosotrichlorbenzol,



wird wie das s-Trichlorjodosobenzol hergestellt.

Aus dem von der Jodosoverbindung erhaltenen Filtrate wurde weder durch schweflige Säure, noch durch Jodkalium ein Jodiniumjodid ausgeschieden.

Die Farbe dieser neuen Jodosobase stimmt mit der des Jodosobenzols überein. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei 184°. Aber schon bei 168° beginnt die Masse weich zu werden.

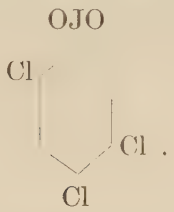
Analyse:

0,4227 g Sbst.: 25,68 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

$C_6H_2Cl_3JO$ (Mol.-Gew. 323,34).

Berechnet:	Gefunden:
O 4,95%.	O 4,86%.

3. Das as-Jodotrichlorbenzol,



Übergießt man das feingepulverte as-Trichlorphenyljodidchlorid mit einer Lösung von Natriumhypchlorid, so tritt schon in der Kälte eine Umsetzung nach folgender Gleichung ein:

$$C_6H_2Cl_3JCl_2 + 2\,NaOCl = C_6H_2Cl_3JO_2 + 2\,NaCl + Cl_2.$$

Um die Reaktion zu vollenden, wurde das Gemisch noch einige Zeit auf dem Dampfbade behandelt. Hiernach wurde das weiße, kristallinische Oxydationsprodukt abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, im Dampfschranke getrocknet und dann mit absolutem Äther oder Chloroform längere Zeit ausgezogen.

In Wasser ist es nur wenig löslich, besser in Eisessig und scheidet sich aus beiden Lösungsmitteln als Nädelchen aus.

Bei 240° zersetzt es sich plötzlich, doch ohne Knall.

Analyse:

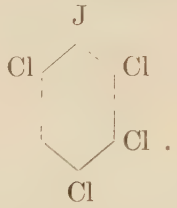
0,1811 g Sbst.: 21,15 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

$C_6H_2Cl_3JO_2$ (Mol.-Gew. 339,34).

Berechnet:	Gefunden:
O 9,43 %.	O 9,34 %.

C. Versuche zur Herstellung von Derivaten des as-Tetrachlorjodbenzols mit mehrwertigem Jod.

Herstellung des as-Tetrachlorjodbenzols.



Das zugrunde liegende Anilin wurde nach dem Vorgange von Zincke[1]) erhalten, indem 10 g m-Chloranilin in 100 g Eisessig gelöst, 10 g konzentrierter Salzsäure hinzugefügt und dann, ohne zu kühlen, etwa zwei Stunden lang Chlor eingeleitet wurde. Nach etwa einer Stunde begann die Abscheidung weißer Nädelchen und bei weiterer Chlorzufuhr erstarrte schließlich die ganze Masse zu einem Brei.[2])

Zincke gibt an, daß auf diese Weise das v-Tetrachloranilin entstünde. Da jedoch das erhaltene Produkt nach wiederholtem Umkristallisieren stets bei 89 statt bei 118° schmolz, so wurde der Chlorgehalt durch Analyse festgestellt. Dabei ergab sich, daß das Chlor auf Tetrachloranilin stimmte. Die Anwesenheit von Stickstoff in der Verbindung wurde qualitativ ermittelt. Es war somit nicht zweifelhaft, daß bei meiner Arbeit ein Tetrachloranilin entstanden war.

Um die Stellung der Chloratome festzustellen, wurde die Amidogruppe nach den üblichen Methoden durch Wasserstoff ersetzt. Das entstandene Tetrachlorbenzol schmolz bei 51°, war also as-Tetrachlorbenzol.

---

[1]) B. 27, 548.

[2]) Wird zu lange chloriert, so kann auch hier ab und zu beim Verseifen mit Natronlauge das Auftreten von Funken unter Abscheidung von Kohlenflocken beobachtet werden.

Wurde die Amidogruppe durch Jod substituiert, so wurde eine bei 79° schmelzende Substanz erhalten. Diesen Schmelzpunkt hat von den Tetrachlorjodbenzolen nur das as-Tetrachlorjodbenzol. Somit war die Konstitution zu Gunsten des as-Tetrachloranilins erwiesen.

Die Richtigkeit meiner Beobachtungen wurde durch die Angaben von Schaum,[1]) die erst später in meine Hände gelangten, bestätigt.

Zur Herstellung von as-Tetrachlorjodbenzol wurden 3 g Tetrachloranilin in 90 g Eisessig gelöst, mehr als die berechnete Menge konzentrierter Salzsäure hinzugefügt, außen gut mit Eis und innen mit einigen Eisstücken abgekühlt. Darauf wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit langsam diazotiert. Sobald die ganze Masse, die wegen des Eisessigs bei der Abkühlung leicht erstarrt, wieder flüssig geworden war, wurde in demselben Gefäße vorsichtig eine Jodkaliumlösung in kleinen Teilen hinzugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Stickstoff durch Erhitzen des Gefäßes auf einem Asbestdrahtnetze vertrieben.

Das Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Es zeigte den Schmelzpunkt 78,5° und stimmte daher mit dem von Istrati auf wesentlich andere Art[2]) erhaltenen as-Tetrachlorjodbenzol überein. Istrati gibt den Schmelzpunkt zu 78 bis 80° an.

Die Ausbeuten sind gut. Man kann so nahezu 75% der reinen Verbindung erhalten.

Das as-Tetrachlorjodbenzol wurde zum Teil aus Alkohol, zum Teil aus Eisessig umkristallisiert.

[1]) Marb. phil. Diss. 1893.

[2]) Bul. 1, 156.

Analyse:

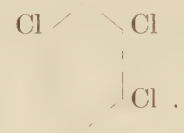
0,2235 g Sbst.: 0,3742 g AgCl und
: 0,1541 g AgJ.

C_6HCl_4J (Mol.-Gew. 341,78).

Berechnet:	Gefunden:
Cl 41,49 %.	Cl 41,40 %.
J 37,15 %.	J 37,25 %.

Versuche zur Herstellung des as-Tetrachlorphenyljodidchlorides,

ClJCl



Cl

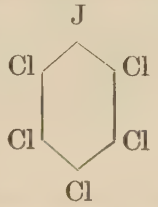
Zur Herstellung dieser Verbindung wurde as-Tetrachlorjodbenzol in wenig Chloroform gelöst, gut mit einer Eismischung gekühlt und Chlor eingeleitet. Auch nach langem Einleiten bis das Chloroform verdunstet war, schied sich kein as-Tetrachlorphenyljodidchlorid aus. Der gleiche Versuch wurde mit Ligroin, Eisessig und Pyridin als Lösungsmittel ohne Erfolg wiederholt. Auch durch Mischung der Lösungsmittel konnte das gewünschte Resultat nicht erhalten werden.

Es ist somit erwiesen, daß das as-Tetrachlorjodbenzol kein Jodidchlorid zu bilden vermag. Die Ursache ist in diesem Falle das an das dritte Kohlenstoffatom des Benzols angelagerte Chloratom; denn das 2, 4, 6-Trichlor-1-jodbenzol vermag noch ein Jodidchlorid zu bilden.

Die beim Cloreinleiten in die Lösung des as-Tetrachlorjodbenzols erhaltene Masse blieb flüssig, war jodfrei und hatte einen sehr starken Geruch. Auf Jodkalium reagierte das Produkt nicht.

D. Versuche zur Herstellung von Derivaten des Pentachlorjodbenzols mit mehrwertigem Jod.

Herstellung des Pentachlorjodbenzols,



Als Ausgangsmaterial für diese Verbindung diente das von Witt hergestellte 1, 3, 5-Dichloranilin.[1])

Um dieses zu erhalten, wurde Acetanilid genau nach der Vorschrift von Nölting und Collin[2]) nitriert. Die so erhaltene Substanz wurde mit konzentrierter Salzsäure, (sp. Gew. 1,19) verseift und dann mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat, worin sich das salzsaure p-Nitranilin befindet, mit ziemlich viel konzentrierter Salzsäure versetzt. — Ein Überschuß an Salzsäure ist durchaus erforderlich, weil sonst statt des schön gelben ein stark verunreinigter, bräunlicher Niederschlag entsteht. — Daraus wurde durch Zusatz einer kaltgesättigten Lösung von chlorsauerm Kalium ein zitronengelber Niederschlag erhalten. Dieser wurde nach kurzer Zeit auf einem Koliertuche gesammelt, abgepreßt und aus einem Gemische von Essigsäure und Alkohol umkristallisiert. Das so erhaltene Dichlornitranilin wurde in der zwanzigfachen Menge Alkohol gelöst, auf die gewöhnliche Weise unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln mit Natriumnitrit diazotiert — Amylnitrit hat sich weniger empfohlen — und dann die Masse am Rück-

[1]) B. 8, 144.
[2]) B. 17, 262.

flußkühler gekocht. Die Reaktion verläuft glatt, so daß auf Zusatz von Wasser das Dichlornitrobenzol in guter Ausbeute ausfällt.

Das Dichlornitrobenzol wurde auf die übliche Weise durch Zinn und Salzsäure reduziert, mit konzentrierter Natronlauge versetzt und durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen.

Das so hergestellte Dichloranilin wurde nach der Methode von Langer[1]) in viel Äther gelöst und dann sehr vorsichtig unter Lichtabschluß Chlor eingeleitet. Die Lösung färbt sich zunächst grün. Nach einiger Zeit fällt ein Niederschlag aus, der sich fast ganz wieder löst, wenn man länger Chlor einleitet. Man filtriert ihn ab und läßt das Filtrat an der Luft verdunsten, da sich sonst der Äther entzündet. Der Rückstand ist Pentachloranilin, das nach Umkristallisieren aus Alkohol den von Langer angegebenen Schmelzpunkt von 232 °[2]) zeigt.

Das Pentachloranilin wurde in der dreißigfachen Menge Eisessig gelöst, mehr als die berechnete Menge konzentrierter Salzsäure hinzugegeben und nach gutem Kühlen mit einer Mischung von Eis und Kochsalz und nach Einwerfen mehrerer Eisstücke mit Natriumnitrit diazotiert. Der Kolbeninhalt wurde dann vorsichtig mit einer Jodkaliumlösung versetzt, bis kein Aufschäumen mehr stattfand. Darauf wurde die ganze Masse auf einem Asbestdrahtnetz erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte.

Auf diese Weise wurden aus 1,6 g Pentachloranilin 2 g Pentachlorjodbenzol gewonnen (etwa 88 % der theoretischen Ausbeute).

Das schön weiße Produkt zeigte schon ungereinigt den richtigen Schmelzpunkt von 208,5 °. Istrati,

[1]) A. 215, 120.

[2]) A. 215, 120 und B. 15, 1331.

der auf wesentlich anderm Wege[1]) zu dieser Verbindung gelangte, gibt ihn zu 207,5 bis 208 ° an.

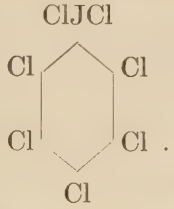
Analyse:

0,1550 g Sbst. : 0,2946 g AgCl und
: 0,0975 g AgJ.

C_6Cl_5J (Mol.-Gew. 376,22).

Berechnet:	Gefunden:
Cl 47,11 %.	Cl 47,00 %.
J 33,75 %.	J 33,99 %.

Versuche zur Herstellung des Pentachlorphenyljodidchlorides,



Wie bei den Versuchen zur Herstellung des Tetrachlorphenyljodidchlorides alle bekannten Methoden versagten, so blieb auch hier der verlangte Erfolg aus.

Es wurde in der gleichen Weise wie bei den Versuchen zur Herstellung des as-Tetrachlorphenyljodidchlorides verfahren.

Auch hier entstand ein dünnflüssiges, stark riechendes, jodfreies Öl.

[1]) Bl. (3) 5, 169.

Als angenehme Pflicht empfinde ich es, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Gattermann und Herrn Prof. Dr. Willgerodt meinen verbindlichsten Dank aussprechen zu dürfen für das Interesse, das sie meiner Arbeit und für das liebenswürdige Entgegenkommen, das sie mir persönlich jederzeit erwiesen haben.

Übersicht

über die wichtigsten Verbindungen dieser Arbeit.

Seite

A. Ausgangsmaterialien:

1. s-Trichlorjodbenzol, } Mit Anwendung neuer Herstellungsweisen 9
2. as- „ , } 25
3. as-Tetrachlorjodbenzol, } 30
4. Pentachlorjodbenzol. } 33

B. Neue Verbindungen:

I. 1. s-Jodosotrichlorbenzol 14
a) neutrales s-Trichlorphenyljodidchlorid 12
b) basisches „ -sulfat 15
c) „ „ -nitrat 17
d) neutrales „ -acetat 19
2. s-Trichlorphenylphenyljodiniumhydroxyd 22
a) „ -chlorid 22
b) „ -jodid 24

II. 1. as-Jodosotrichlorbenzol 28
a) as-Trichlorphenyljodidchlorid 27
2. as-Jodotrichlorbenzol 29

C. Versuchte Verbindungen:

I. s-Jodotrichlorbenzol 20
II. s-Trichlorphenylphenyljodiniumbromid . . 24